

Darstellung, spektroskopische Eigenschaften und Strukturzuordnung von Pyridinium-Betainen der Quadratsäure

Grünefeld, Johann
Zinner, Gewalt

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 36, 1984,
S.231-238



Verlag Erich Goltze KG, Göttingen

Darstellung, spektroskopische Eigenschaften und Strukturzuordnung von Pyridinium-Betainen der Quadratsäure¹⁾

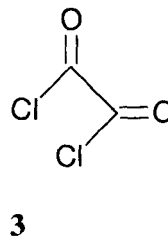
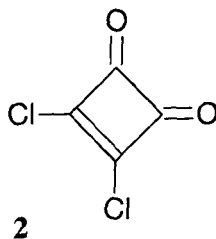
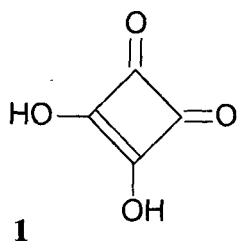
Von **Johann Grünefeld** und **Gerwalt Zinner**

(Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität,
Beethovenstraße 55, D-3300 Braunschweig)

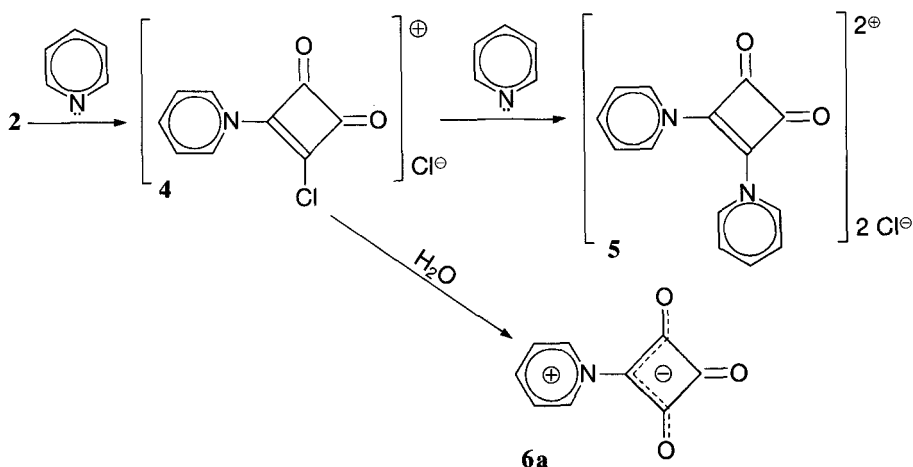
(eingegangen am 12. 6. 1984)

Die erstmals 1959 beschriebene²⁾ Quadratsäure (3,4-Dihydroxy-3-cyclobuten-1,2-dion) **1** ist der bisher am besten untersuchte Vertreter der „Oxokohlenstoffe“, einer Gruppe von Kohlenstoffverbindungen, in denen alle (oder fast alle) C-Atome mit ketonischen oder enolischen Sauerstoffatomen oder deren hydratisierten oder deprotonierten Formen verbunden sind³⁾.

Da sich Quadratsäure wie eine Carbonsäure verhält, werden auch die durch Austausch ihrer (HO)-Gruppen mit anderen nukleophilen Resten erhaltenen Verbindungen als Säurederivate bezeichnet, zum Beispiel **2** als Quadratsäuredichlorid. Es ist darüberhinaus als „gekreuzt-vinyloges Analogon des Oxalsäuredichlorids (**3**)“ anzusehen⁴⁾, zeigt aber durchaus nicht immer die ihm zugeschriebenen⁵⁾ „typischen Eigenschaften eines Säurechlorids“.

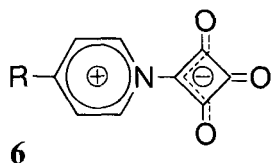


So erhielten wir bei der Umsetzung von **2** mit Pyridin unter Eiskühlung in wasserfreiem Diethylether nicht das Pyridinium-chlorid **4** (bzw. bei zweifacher Reaktion **5**), vielmehr bildete sich ein gelber Niederschlag, der sich im weiteren Verlauf der Reaktion rötlich verfärbte und als tiefrote Substanz isoliert wurde; nach dem Umkristallisieren aus Ethanol fielen in etwa 40prozentiger Ausbeute gelbrote Blättchen an, die überraschenderweise weder organisch gebundenes Chlor, noch Chlorid-Ionen enthielten.



Die Ergebnisse der Elementaranalyse ließen in Einklang mit der massenspektrometrisch ermittelten Molmasse nur die Betainstruktur **6a** zu, deren Entstehung über **4** (als nicht isoliertes Intermediat) und dessen nachfolgende Hydrolyse zu erklären ist.

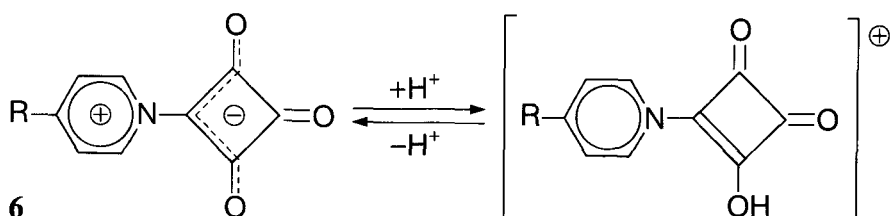
Diese zunächst überraschende Hydrolyse an der Luft oder durch Spuren von Wasser im Lösungsmittel wird offensichtlich durch den Energiegewinn ermöglicht, der sich aus einer Befähigung zur Elektronendelokalisierung in der zwitterionischen Verbindung **6a** ergibt. Zu deren gezielten Synthese setzten wir **2** in Tetrahydrofuran mit der 3fach molaren Menge Pyridin um und erhielten eine Ausbeute von 85%. Um mögliche Einflüsse elektronischer Substituenteneffekte zu erkennen, wurden noch zwei weitere Pyridin-Derivate in die Untersuchung einbezogen: 4-Dimethylaminopyridin, das wegen des (+M)-Effektes des Substituenten eine höhere Reaktivität als Pyridin zeigen sollte, und 4-Cyanopyridin, in dem der (–I)-Effekt der Cyanogruppe eine Abschwächung der nukleophilen Eigenschaften zur Folge haben sollte. Tatsächlich reagierte 4-Dimethylaminopyridin gut und in fast quantitativer Ausbeute, während die Umsetzung mit 4-Cyanopyridin deutlich langsamer ablief und eine geringere Ausbeute ergab:



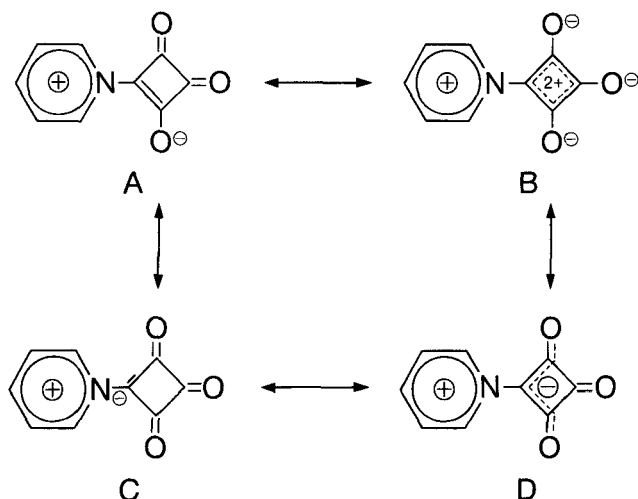
	–R	% Ausbeute
a	–H	85
b	–N(CH ₃) ₂	92
c	–C≡N	72

Die Betaine **6** sind in kristallinem Zustand rot bis grüngelb gefärbte Substanzen mit hohen Zersetzungspunkten. Sie lösen sich nur unter Erwärmen in polaren Lösungsmitteln wie Wasser, Dimethylsulfoxid und Essigsäure. Beim Auflösen in konzentrierter Schwefelsäure verschwindet die Eigenfarbe der Substanzen fast völlig, tritt beim Verdünnen mit Wasser aber wieder auf. Die Farbaufhellung im stark sauren Milieu ist

offenbar Folge einer Beeinträchtigung der Mesomeriestabilisierung durch Protonierung.

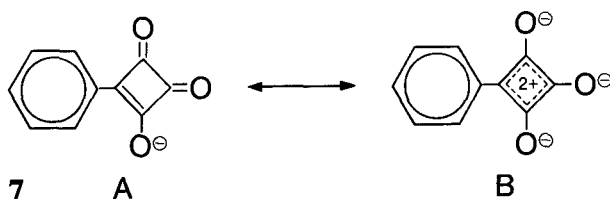


Die neuen Betaine können durch mehrere mesomere Grenzformen beschrieben werden, wobei aufgrund der Elektronendelokalisierung im Vierring am Beispiel von **6a** folgende Strukturen formuliert werden können:

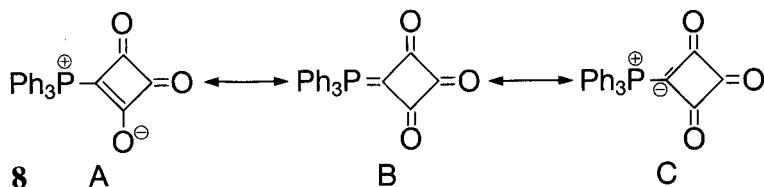


Neben der Grundform A sowie der Form D als 1,5-Anion können noch die Grenzformen B und C in Betracht gezogen werden:

Die Cyclobutendiylumtriolat-Form B mit aromatischem 2π -Hückelsystem entspricht dem in der Literatur⁶⁾ für das Phenylhydroxycyclobutendion-Anion **7** postulierten Form, als dessen Aza-Analogen unser Betain **6a** aufgefaßt werden kann.



Die Triketoform **C** entspricht dem von Schmidt und Aimène⁷⁾ durch Umsetzung von Quadratsäuredichlorid und Triphenylphosphan und nachfolgender Hydrolyse hergestellten Triphenylphosphoniumbetain **8** in dessen Form **C**. Im Gegensatz zu **8**, in dem das Phosphoratom als Träger der positiven Ladung anzusehen ist und somit auch eine nichtionische Grenzform **8B** formuliert wird⁷⁾, sind die Betaine **6** nur durch ionische Grenzformen zu beschreiben. Hinweise für den Beitrag der einzelnen mesomeren Grenzformen können den spektroskopischen Eigenschaften entnommen werden, die im folgenden Abschnitt erörtert werden.



*Spektroskopische Eigenschaften der neuen Betaine **6**
(2-(1-Pyridinio)-3,4-dioxo-1-cyclobuten-1-olate)*

Die Substanzen **6** wurden UV-, IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch untersucht; von **6a** wurde darüberhinaus ein ¹³C-NMR-Spektrum angefertigt.

UV:

Die Aufnahme der UV-Spektren wurde durch die schlechte Löslichkeit der Substanzen in Wasser erschwert, so daß die exakte Bestimmung der Extinktionskoeffizienten nicht möglich war. Eine Übersicht über die ermittelten Absorptionsmaxima gibt nachstehende Tabelle:

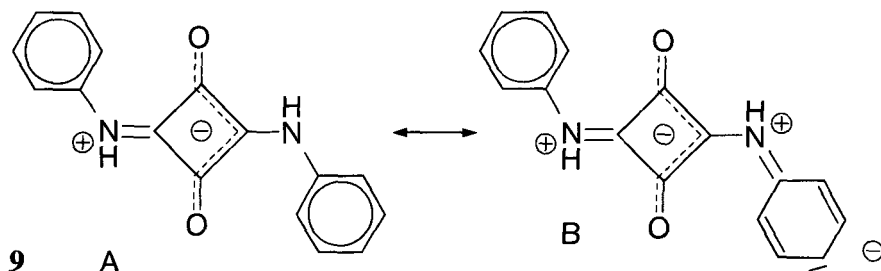
	λ_{\max} [nm]			
a	188	220	334	437
b	188	232	250	350
c	188	228	380	

Verantwortlich für die Farbigkeit der Substanzen ist ein bis in den sichtbaren Bereich reichendes intensives Maximum bei 350 (**6b**) bzw. 380 (**6c**) nm, im Fall von **6a** ist neben dem entsprechenden intensiven Maximum bei 334 nm ein weiteres von geringer Intensität bei 437 nm zu beobachten, das die gelbe Farbe in wäßriger Lösung erklärt.

Als hilfreich zur Interpretation dieser Daten erwies sich der Vergleich mit dem UV-spektroskopisch eingehend untersuchten⁸⁾ Quadratsäure-1,3-dianilid (Dianilinoquadrain) **9**, das durch Umsetzung von Quadratsäure **1** mit Anilin in Dimethylformamid leicht zugänglich ist⁹⁾.

9 weist aufgrund der Elektronendelokalisierung keine Carbonylbanden im IR-Spektrum auf⁹⁾; im Einklang damit ist im UV-Spektrum kein ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergang für die Carbonylgruppe zu beobachten⁸⁾. Dagegen zeigen die Verbindungen **6** ein inten-

sives Maximum bei 188 nm, das dem ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergang der Ketogruppe in 4-Position der Grenzform **6aD** zugeordnet werden kann. Ein weiteres Maximum bei 368 nm in **9** wird dem ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergang eines konjugierten Systems zugeordnet⁸⁾, das durch Beteiligung der beiden Phenylgruppen entsteht, beispielsweise beschrieben durch die Grenzform **9B**:



Die gute Übereinstimmung des für **9** gefundenen Absorptionsmaximums mit **6** erlaubt also auch für diese Substanzen die Formulierung mesomerer Grenzformen unter Einbeziehung des Pyridinringes, wodurch zugleich auch die zunächst überraschende Beobachtung, daß **6c** das längstwellige Absorptionsmaximum aufweist, erklärt werden kann: Bei Beteiligung des jeweiligen Substituenten bildet **6c** ein um ein Atom längeres konjugiertes System als **6b**.

IR:

Alle drei Substanzen zeigen deutliche (C=O)-Valenzschwingungen zwischen 1800 und 1700 cm^{-1} (IR-Spektrum von **6a** siehe Abbildung 1), so daß aufgrund der IR-spektroskopischen Befunde die aromatische Resonanzform **6B** im Grundzustand des Systems wenig Gewicht besitzen dürfte.

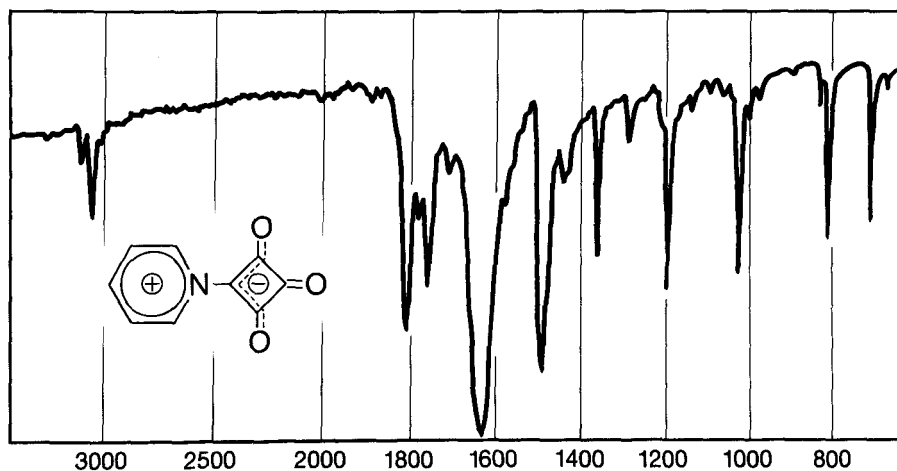
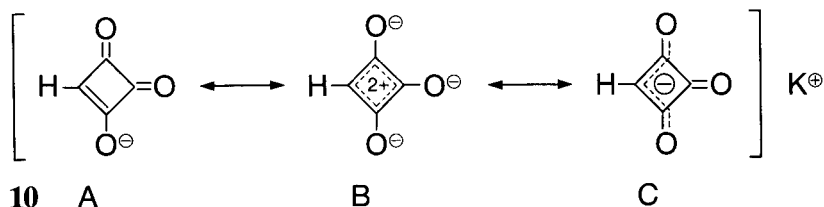


Abb. 1: IR-Spektrum (KBr) von **6a**

IR-spektroskopische Untersuchungen an einem vergleichbaren System, dem Semi-quadratsäure-Kaliumsalz (Moniliformin) **10**, für das ebenfalls eine **6B** entsprechende Resonanzform **10B** diskutiert wird, führen aufgrund der (C=O)-Banden zwischen 1800 und 1700 cm^{-1} zum gleichen Ergebnis¹⁰).



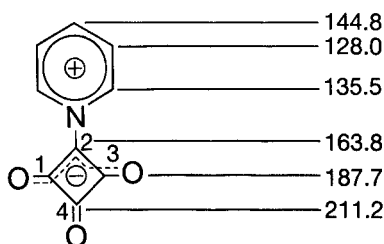
Mehrere starke (C=O)-Banden im Bereich von 1800–1700 cm^{-1} treten auch im IR-Spektrum des Phenylhydroxycyclobutendion-Benzylammoniumsalzes auf¹¹), weshalb der ebenfalls für **7** postulierten aromatischen Grenzform **7B**⁶) im Grundzustand des Systems wenig Gewicht beizumessen ist.

¹H-NMR:

Zufolge ihrer Protonenarmut geben die Betaine **6** wenig aussagekräftige ¹H-NMR-Spektren. Hinsichtlich der vergleichbaren Strukturen zeigt das von **6b** eine gute Übereinstimmung mit den für N-Acetyl-4-dimethylaminopyridiniumchlorid aufgeführten chemischen Verschiebungen¹²). Die beiden Dubletts der Pyridinium-Protonen zeigen in der Vergrößerung eine leichte Feinaufspaltung ($J < 1$ Hz), die auf eine Long-Range-Kopplung zurückgeführt werden kann. Das gleiche Erscheinungsbild zeigt das Spektrum von **6c**.

¹³C-NMR:

Wegen der Schwerlöslichkeit der Substanzen konnte nur von **6a** ein Spektrum erhalten werden, das erwartungsgemäß neben drei Signalen für die Pyridinium-Kohlenstoffatome aufgrund der Elektronendelokalisierung nur drei weitere für den Vierring aufweist. Die von uns getroffene Zuordnung der 6 Signale ist nachstehend wiedergegeben; die chemischen Verschiebungen der Resonanzen für die direkt an Sauerstoff gebundenen Kohlenstoffatome sind vergleichbar mit denen des Semi-quadratsäure-Kaliumsalzes **10** (214,8 und 203,6 ppm)¹⁰).



Endgültige Informationen über die elektronischen Verhältnisse in den Verbindungen **6** dürfte nur eine Kristallstrukturanalyse mit der damit verbundenen Messung der Bindungslängen der (C–O)-Bindungen bringen, jedoch scheint aufgrund der UV- und IR-spektroskopischen Eigenschaften im Grundzustand des Systems die mesomere Grenzform D zu überwiegen.

MS:

Die Massenspektren von **6a–c** zeigen ein ähnliches Fragmentierungsverhalten wie Quadratsäure¹³) und viele Quadratsäurederivate¹⁴): Neben dem Molpeak sind in allen Fällen die drei jeweils um eine (CO)-Einheit verminderten Fragmente zu beobachten. Als Basispeak tritt immer der des Pyridin-Edukts auf.

Unser Dank gilt: Den Mitarbeitern der Analytischen Abteilung unseres Instituts für die gewissenhafte Anfertigung der Elementaranalysen sowie der UV-, IR- und ¹H-NMR-Spektren. Herrn Doz. Dr. L. Ernst, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH Braunschweig-Stöckheim für die Aufnahme des ¹³C-NMR-Spektrums. Frau D. Döring, Institut für Anorganische Chemie, und Herrn Dr. H.M. Schiebel, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig für die Anfertigung der Massenspektren.

Experimentelle und spektroskopische Angaben

Zu einer Lösung von 10 mmol (1,51 g) Quadratsäuredichlorid (**2**) in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden unter Rühren und Eiskühlung (**6a, b**) bzw. bei Raumtemperatur (**6c**) 30 mmol des Pyridinderivates in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran getropft. Nach weiterem 30minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurden zur Hydrolyse 10 mmol (0,18 g) Wasser zugegeben. Die ausgefallenen Niederschläge wurden abgesaugt und aus Ethanol/Wasser umkristallisiert.

*2-(1-Pyridinio)-3,4-dioxo-1-cyclobuten-1-olat (**6a**)*

Gelbrote Blättchen (85%). Schmp. 274–276°C (Zers.)

UV (H₂O) λ_{\max} [nm]: 188, 220, 334, 437

IR (KBr) (cm⁻¹): 1795, 1735 (C=O)

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 8,38–8,54 (m, 2 H); 8,63–8,90 (m, 1 H); 9,45–9,64 (m, 2 H, jeweils Aryl-H)

¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 128,0 (2 C); 135,5 (2 C); 144,8; 163,8; 187,7 (2 C); 211,2

MS (70 eV): m/e 175 (M⁺), 147 (M⁺ – 28), 119 (M⁺ – 56), 91 (M⁺ – 84), 79 (M⁺ – 96)

C₉H₅NO₃ (175,14) Ber. C 61,72 H 2,88 N 8,00

Gef. C 61,76 H 2,78 N 7,85

*2-(4-Dimethylamino-1-pyridinio)-3,4-dioxo-1-cyclobuten-1-olat (**6b**)*

Hellgrüne Blättchen (82%). Schmp. > 300°C (Zers.)

UV (H₂O) λ_{\max} [nm]: 188, 232, 250, 350

IR (KBr) (cm⁻¹): 1800, 1730 (C=O)

¹H-HMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 3,35 (s, 6 H, CH₃); 7,30–7,50 (m, 2 H); 8,80–9,00 (m, 2 H, jeweils Aryl-H)

MS (70 eV): m/e 218 (M⁺), 190 (M⁺ – 28), 162 (M⁺ – 56), 134 (M⁺ – 84), 122 (M⁺ – 96)

C₁₁H₁₀N₂O₃ (218,21) Ber. C 60,55 H 4,62 N 12,84

Gef. C 60,44 H 4,70 N 12,76

2-(4-Cyano-1-pyridinio)-3,4-dioxo-1-cyclobuten-1-olat (**6c**)

Violettrote Nadeln (72%). Schmp. ab 250°C (Zers.)

UV (H₂O) λ_{\max} [nm]: 188, 228, 380

IR (KBr) (cm⁻¹): 2220 (schwach, C≡N), 1780, 1735 (C=O)

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ (ppm): 8,70–8,93 (m, 2 H); 9,52–9,84 (m, 2 H, jeweils Aryl-H)

MS (70 eV): m/e 200 (M⁺), 172 (M⁺ – 28), 144 (M⁺ – 56), 116 (M⁺ – 84), 104 (M⁺ – 96)

C₁₀H₄N₂O₃ (200,15) Ber. C 60,01 H 2,01 N 14,00

Gef. C 59,76 H 1,99 N 13,76

Anmerkungen und Literatur

- 1) Erweiterte Fassung einer Kurzmitteilung: J. Grünefeld und G. Zinner, *Chemiker-Ztg.* **108** (1984), 112.
- 2) S. Cohen, J. R. Lacher und J. D. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959), 3480.
- 3) R. West und D. L. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963), 2577; R. West, *Oxocarbons*, Academic Press, New York 1980.
- 4) G. Zinner und J. Grünefeld, *Chemiker-Ztg.* **106** (1982), 337.
- 5) G. Maahs und P. Hegenberg, *Angew. Chem.* **78** (1966), 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966), 888.
- 6) G. Oremek und H. Kozlowski, *Chemiker-Ztg.* **107** (1983), 295.
- 7) A. H. Schmidt und A. Aimène, *Chemiker-Ztg.* **107** (1983), 299; auf anderem Wege wurde **8** bereits früher dargestellt: H. J. Bestmann, G. Schmid, D. Sandmeier und L. Kisielowski, *Angew. Chem.* **89** (1977), 275; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977), 268.
- 8) E. Neuse und B. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975), 3987.
- 9) J. Gauger und G. Manecke, *Chem. Ber.* **103** (1970), 2696.
- 10) H.-D. Scharf, H. Frauenrath und W. Pinske, *Chem. Ber.* **111** (1978), 168.
- 11) W. Ried, A. H. Schmidt, G. Isenbruck und F. Bätz, *Chem. Ber.* **105** (1972), 325.
- 12) M. Wakselman und E. Guibé-Jampel, *Tetrahedron-Lett.* **1970**, 1521.
- 13) R. Skujins, J. Delderfield und G. A. Webb, *Tetrahedron* **24** (1968), 4805.
- 14) G. R. Griffiths, M. D. Rowe und G. A. Webb, *J. Mol. Struct.* **8** (1971), 363.

Die Aktualität des hier beleuchteten Forschungsgebietes wird dadurch deutlich, daß bereits 2 Monate nach unserer Kurzmitteilung¹⁾ und unmittelbar nach Fertigstellung des Manuskripts dieser erweiterten Fassung eine Publikation aus anderem Arbeitskreis erschien, die ebenfalls den gleichzeitig und unabhängig von uns gefundenen neuen Typ von Quadratsäure-Betainen beschreibt, darunter auch unsere Substanzen **6a** und **6c**: A. H. Schmidt, A. Aimène und M. Schneider, *Synthesis* **1984**, 436 (Communications).